

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁

06.11.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6971

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 22 DEC 2000

WIPO

PCT

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第299657号

EKU

出 願 人

Applicant(s):

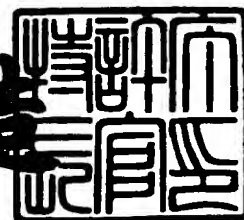
松下電器産業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101393

【書類名】 特許願

【整理番号】 2036410374

【提出日】 平成11年10月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00
H05B 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 杉浦 久則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 久田 均

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 佐藤 徹哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 松尾 三紀子

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【ブルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機発光素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、ポリマー及び発光材からなり、前記発光層の面内方向において前記ポリマーは連続的に配置され、かつ前記発光層の面内方向において前記発光材の濃度に分布があることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 2】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の面内方向において前記ポリマー及び前記電荷輸送材は連続的に配置され、かつ前記発光層の面内方向において前記発光材の濃度に分布があることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 3】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の面内方向において前記ポリマーは連続的に配置され、かつ前記発光層の面内方向において前記発光材及び前記電荷輸送材の濃度に分布があることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 4】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、ポリマー及び発光材からなり、前記発光層の膜厚方向において、前記発光材の濃度に分布があることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 5】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の膜厚方向において前記発光材の濃度に分布があることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】 前記発光層の膜厚方向において、前記発光材が存在しない領域を有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の有機発光素子。

【請求項 7】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子であって、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前

記発光層の膜厚方向において前記発光材及び電荷輸送材の濃度に分布があることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 8】 前記発光層の膜厚方向において、前記発光材及び電荷輸送材が存在しない領域を有することを特徴とする請求項 7 記載の有機発光素子。

【請求項 9】 前記ポリマーが電荷輸送性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 1 0】 前記ポリマーがホール輸送性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 1 1】 前記電荷輸送材が、電子輸送材であることを特徴とする請求項 1 0 記載の有機発光素子。

【請求項 1 2】 前記ホール輸送性ポリマーのキャリア移動度が、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 記載の有機発光素子。

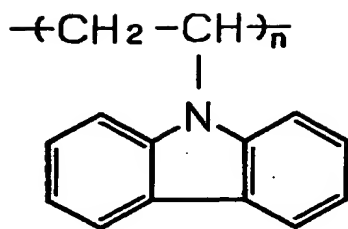
【請求項 1 3】 前記電子輸送材のキャリア移動度が、 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 記載の有機発光素子。

【請求項 1 4】 前記電子輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して 3 0 ～ 1 2 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 1 5】 前記ホール輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルが、前記発光材のイオン化ポテンシャルよりも大きく、かつ前記電子輸送材の電子親和力が、前記発光材の電子親和力よりも小さいことを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 1 6】 前記ポリマーが下記一般式（化 1）で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾールであることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 5 のいずれかに記載の有機発光素子。

【化 1】



【請求項 17】 前記電子輸送材が、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、アルダジン誘導体のうち少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 11～16 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 18】 前記電子輸送材が、キノリノール錯体またはその誘導体からなることを特徴とする請求項 11～16 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 19】 前記電子輸送材が、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムまたはその誘導体からなることを特徴とする請求項 18 記載の有機発光素子。

【請求項 20】 前記陽電極と前記発光層の間に、ホール注入層を有することを特徴とする請求項 1～19 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 21】 前記ホール注入層のイオン化ポテンシャル ($I_p(h)$)、前記ポリマーのイオン化ポテンシャル ($I_p(p)$)、前記陽電極のイオン化ポテンシャルあるいは仕事関数 ($I_p(a)$) の関係が、以下の式で表されることを特徴とする請求項 20 記載の有機発光素子。

$$I_p(a) < I_p(h) < I_p(p)$$

【請求項 22】 前記ホール注入層が、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、アモルファスカーボンのうち少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 20 または 21 記載の有機発光素子。

【請求項 23】 前記陰電極と前記発光層の間に、電子注入層を有することを特徴とする請求項 1～22 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 24】 前記電子注入層の電子親和力あるいは仕事関数が、前記陰電極の仕事関数よりも小さいことを特徴とする請求項 23 記載の有機発光素子。

【請求項 25】 前記電子注入層が、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、有機ホウ素錯化合物のうち少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 24 記載の有機発光素子。

【請求項 26】 前記電子注入層が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールからなることを特徴とする請求項 25 記載の有機発光素子。

【請求項 27】 前記電荷輸送材が、ホール輸送材及び電子輸送材をそれぞれ少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする請求項 1～26 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 28】 前記ホール輸送材のイオン化ポテンシャルが、前記ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さいことを特徴とする請求項 27 記載の有機発光素子。

【請求項 29】 前記ホール輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して 10～120 重量%であることを特徴とする請求項 27 または 28 記載の有機発光素子。

【請求項 30】 前記発光層が、前記ポリマー膜あるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜への発光材あるいは電荷輸送材の浸透により形成されることを特徴とする請求項 1～29 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 31】 前記浸透が、発光材あるいは電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を前記ポリマー膜あるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜上に滴下することにより行われることを特徴とする請求項 30 記載の有機発光素子。

【請求項 32】 前記浸透が、発光材あるいは電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液の蒸気処理により行われることを特徴とする請求項 30 記載の有機発光素子。

【請求項 33】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子の製造方法において、基板上に電極を形成する工程と、前記電極上にポリマー膜を形成する工程と、前記ポリマー膜内に発光材を浸透させる工程と、前記ポリマー膜上に電極を形成する工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 34】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機

発光素子の製造方法において、基板上に電極を形成する工程と、前記電極上に電荷輸送材を分散したポリマー膜を形成する工程と、前記ポリマー膜内に発光材を浸透させる工程と、前記ポリマー膜上に電極を形成する工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 35】 陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子の製造方法において、基板上に電極を形成する工程と、前記電極上にポリマー膜を形成する工程と、前記ポリマー膜内に発光材及び電荷輸送材を浸透させる工程と、前記ポリマー膜上に電極を形成する工程を有することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 36】 前記発光材あるいは前記電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を、前記ポリマー膜あるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜に滴下することにより、ポリマー内への浸透を行うことを特徴とする請求項 33～35 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 37】 前記発光材あるいは電荷輸送材の溶液を滴下した後、熱処理を行う工程を有することを特徴とする請求項 36 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 38】 前記滴下をインクジェット法により行うことを特徴とする請求項 36 または 37 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 39】 前記発光材あるいは電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を用いた蒸気処理により、前記ポリマー内への浸透を行うことを特徴とする請求項 33～35 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 40】 前記蒸気処理を行った後、熱処理を行う工程を有することを特徴とする請求項 39 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 41】 前記ポリマーあるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜上に、所望のパターンを有するマスクを配置した後、前記蒸気処理を行うことを特徴とする請求項 39 または 40 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 42】 前記発光材あるいは前記電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を、前記ポリマーあるいは電荷輸送材を分散したポリマー上に印刷法で塗布することにより、ポリマー内への浸透を行うことを特徴とする請求項 33～35 のい

れかに記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 3】 前記印刷を行った後、熱処理を行う工程を有することを特徴とする請求項 4 2 記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項 4 4】 前記発光材あるいは電荷輸送材の溶媒として、前記ポリマーが可溶な液体を用いることを特徴とする請求項 3 3 ~ 4 3 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は平面光源や平板状ディスプレイに使用される有機発光素子に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電場発光素子は、自発光のため視認性が高く、薄型化が可能なため、平板状ディスプレイ等の表示素子として注目を集めている。中でも、有機化合物を発光体とする有機 EL 素子は、無機 EL 素子と比較して低電圧駆動が可能なこと、大面積化が容易なこと、適当な色素を選ぶことにより、所望の発光色を容易に得られること等の特徴を有し、次世代ディスプレイとして活発に開発が行われている。

【0 0 0 3】

有機発光体を用いた EL 素子としては、例えば厚さ 1 μm 以下のアントラセン蒸着膜に 3 0 V の電圧を印加することにより、青色発光が得られている (Thin Solid Films, 94(1982) 171)。しかし、この素子は高電圧を印加しても十分な輝度を得られず、さらに発光効率を向上する必要があった。

【0 0 0 4】

これに対し、Tang らは透明電極（陽極）、ホール輸送層、電子輸送性の発光層、仕事関数の低い金属を用いた陰極を積層することにより、発光効率の向上を図り、1 0 V 以下の印加電圧で、1 0 0 0 cd/m^2 の輝度を実現した (Appl. Phys. Lett., 51(1987) 913)。

【0 0 0 5】

さらに、ホール輸送層と電子輸送層で発光層を挟み込んだ 3 層構造の素子 (Jpn

.J.Appl Phys., 27(1988) L269)や、発光層にドーピングされた色素からの発光を得る素子(J.Appl.Phys., 65(1989)3610)が報告されている。

【 0 0 0 6 】

一方、上記構成の素子が全て真空蒸着法などのドライプロセスにより各層を形成するのに対し、スピコート法やキャスト法などの、いわゆる湿式成膜法で素子を形成する方法がある（例えば、特開平第 3 - 7 9 0 号公報、特開平第 3 - 1 7 1 5 9 0 号公報等）。

【 0 0 0 7 】

すなわち、前記ホール輸送層、電子輸送層、発光層を形成する材料の少なくとも 1 種以上を、ポリマーバインダーとともに適当な溶媒に溶解し、これを電極表面に塗布して発光層を形成した後、さらに発光層上に電極を蒸着法等で形成するものである。以下、こうして作製された有機発光素子を従来の積層型発光素子に対してポリマー分散型発光素子という。

【 0 0 0 8 】

ドライプロセスにより作製する有機発光素子と比べて、ポリマー分散型発光素子の有利な点として、以下の点が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

- (1) 蒸着等のドライプロセスでは成膜が困難な材料も使用可能である。

【 0 0 1 0 】

- (2) ドライプロセスでは制御が困難な微量のドーピングも容易に実現できる。

【 0 0 1 1 】

- (3) 大面積化が容易。

【 0 0 1 2 】

- (4) 低コストで作製できる。

【 0 0 1 3 】

- (5) 複数の発光材を導入することにより、容易に各発光材からの発光を同時に得ることができる（白色発光が可能）。

【 0 0 1 4 】

(6) 従来の積層型発光素子は、各層がアモルファス状態であるのに対し、ポリマー分散型発光素子は、各材料がポリマーバインダーに分散されているため熱的に安定である。

【0015】

従来のポリマー分散型発光素子の発光層の構成としては、ポリビニルカルバゾールに発光材としてペリノン誘導体あるいはトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを分散したもの、ポリカーボネートに発光材としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム及びテトラフェニルベンジジンを分散したもの、等がある(例えば、特開平第3-790号公報、特開平第3-171590号公報等)。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

ポリマー分散型発光素子は、上記した利点がある反面、従来の積層型発光素子に比べて発光効率が低いという課題がある。

【0017】

すなわち積層型発光素子では、陽極からホール輸送層にホールが注入され、陰極から電子輸送性の発光層あるいは電子輸送層に電子が注入される。そして、これらのホールと電子が発光層中で再結合した際、励起子が形成され、この励起子が基底状態に遷移する際に発光する。ここで、電子輸送とホール輸送がそれぞれ機能分離されているため、電子・ホールの再結合は各層の界面近傍でのみ起こる。従って、励起子の生成が効率よく起こり、発光効率も向上する。

【0018】

さらに、ホール及び電子の注入についても、陽極、陰極との注入障壁が小さくなるように各電極に接する層の材料を選択すれば、注入が容易に行え、低電圧での駆動が可能となる。

【0019】

これに対して、ポリマー分散型発光素子の場合、主として単層構成のため、上記した積層型発光素子のようなホール・電子の再結合及び励起子の生成が局所的に起こるものではなく、また、電極からのホール・電子の注入障壁も大きいため、発光効率の向上が困難であった。

【0020】

さらに、ポリマー分散型発光素子の課題として、カラーパネルを製造する際、パターンニング（色の塗り分け）が困難であるという点があげられる。すなわち、真空蒸着法などのドライプロセスでカラーパネルを製造する場合、基板上に蒸着マスクを設置することにより、所望の位置に各色の素子を形成することができるのに対し、スピコート法やキャスト法などの湿式成膜法では、基板全面に発光層を成膜するため、上記のようなパターンニングができない。

【0021】

これに対して、インクジェット法によるパターンニングが提案されている（例えば、特開平第10-12377号公報）。これは、ポリマーを含む発光層の材料、あるいはポリマーの前駆体をインクジェット法によりノズルから吐出することにより、所望のパターンを形成するものである。しかしながら、従来のインクジェット方式によるパターンニングでは、塗布するポリマー溶液等の粘度が大きいため、インクヘッドのノズルが詰まってしまい、微細なパターンを形成することが困難であった。

【0022】

本発明は、上記課題を解決するもので、ポリマー分散型の有機発光素子においても、高い発光効率を実現すると同時に容易にパターンニングができる有機発光素子及びその製造法を提供するものである。

【0023】

【課題を解決するための手段】

我々は、前記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ポリマー分散型発光素子を製造する際、まずポリマー膜を形成した後、これに発光材あるいは発光材と電荷輸送材を浸透させることにより、高い発光効率を得ると同時に容易にパターンニングが行えることを見出した。

【0024】

具体的には、本願の請求項1の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、ポリマー及び発光材からなり、前記発光層の面内方向において前記ポリマーが連続的に

配置され、かつ前記発光層の面内方向において前記発光材の濃度に分布がある有機発光素子である。

【 0 0 2 5 】

また本願の請求項 2 の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の面内方向において前記ポリマー及び電荷輸送材が連続的に配置され、かつ前記発光層の面内方向において前記発光材の濃度に分布がある有機発光素子である。

【 0 0 2 6 】

また本願の請求項 3 の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の面内方向において前記ポリマーが連続的に配置され、かつ前記発光層の面内方向において前記発光材及び前記電荷輸送材の濃度に分布がある有機発光素子である。

【 0 0 2 7 】

また本願の請求項 4 の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、ポリマー及び発光材からなり、前記発光層の膜厚方向において、前記発光材の濃度に分布がある有機発光素子である。

【 0 0 2 8 】

また本願の請求項 5 の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の膜厚方向において、前記発光材の濃度に分布がある有機発光素子である。

【 0 0 2 9 】

また本願の請求項 6 の発明は、請求項 4 または 5 記載の発光層の膜厚方向において、前記発光材が存在しない領域を有する有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 0 】

また本願の請求項 7 の発明の有機発光素子は、陽電極及び陰電極間に少なくと

も 1 層の発光層を有する有機発光素子において、前記発光層が、ポリマー、発光材及び電荷輸送材からなり、前記発光層の膜厚方向において、前記発光材及び電荷輸送材の濃度に分布がある有機発光素子である。

【 0 0 3 1 】

また本願の請求項 8 の発明は、請求項 7 記載の発光層の膜厚方向において、前記発光材および電荷輸送材が存在しない領域を有する有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 2 】

また本願の請求項 9 の発明は、請求項 1 ～ 8 記載のポリマーが、電荷輸送性ポリマーである有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 3 】

また本願の請求項 1 0 の発明は、請求項 1 ～ 8 記載のポリマーが、ホール輸送性ポリマーである有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 4 】

また本願の請求項 1 1 の発明は、請求項 1 0 記載の電荷輸送材が、電子輸送材である有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 5 】

また本願の請求項 1 2 の発明は、請求項 1 0 ～ 1 1 記載のホール輸送性ポリマーのキャリア移動度が、 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 6 】

また本願の請求項 1 3 の発明は、請求項 1 1 ～ 1 2 記載の電子輸送材のキャリア移動度が、 $5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上である有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 7 】

また本願の請求項 1 4 の発明は、請求項 1 1 ～ 1 3 記載の電子輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して 3 0 ～ 1 2 0 重量%である有機発光素子としたものである。

【 0 0 3 8 】

また本願の請求項 1 5 の発明は、請求項 1 1 ～ 1 4 記載のホール輸送性ポリマ

一のイオン化ポテンシャルが、前記発光材のイオン化ポテンシャルよりも大きく、かつ前記電子輸送材の電子親和力が、前記発光材の電子親和力よりも小さい有機発光素子としたものである。

【0039】

また本願の請求項16の発明は、請求項10～15記載のポリマーが、一般式(化1)で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾールである有機発光素子としたものである。

【0040】

また本願の請求項17の発明は、請求項11～16記載の電子輸送材が、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、アルダジン誘導体のうち少なくとも1種からなる有機発光素子としたものである。

【0041】

また本願の請求項18の発明は、請求項11～16記載の電子輸送材が、キノリノール錯体またはその誘導体からなる有機発光素子としたものである。

【0042】

また本願の請求項19の発明は、請求項18記載の電子輸送材が、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体有機発光素子としたものである。

【0043】

また本願の請求項20の発明は、請求項1～19記載の有機発光素子において、前記陽電極と前記発光層の間に、ホール注入層を有する有機発光素子である。

【0044】

また本願の請求項21の発明は、請求項20記載の有機発光素子において、前記ホール注入層のイオン化ポテンシャル($I_p(h)$)、前記ポリマーのイオン化ポテンシャル($I_p(p)$)、前記陽電極のイオン化ポテンシャルあるいは仕事関数($I_p(a)$)の関係が、以下の式で表される有機発光素子である。

【0045】

$$I_p(a) < I_p(h) < I_p(p)$$

また本願の請求項 2 2 の発明は、請求項 2 0 ～ 2 1 記載のホール注入層が、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、アモルファスカーボンのうち少なくとも 1 種からなる有機発光素子としたものである。

【 0 0 4 6 】

また本願の請求項 2 3 の発明は、請求項 1 ～ 2 2 記載の有機発光素子において、前記陰電極と前記発光層の間に、電子注入層を有する有機発光素子である。

【 0 0 4 7 】

また本願の請求項 2 4 の発明は、請求項 2 3 記載の電子注入層の電子親和力あるいは仕事関数が、前記陰電極の仕事関数よりも小さい有機発光素子としたものである。

【 0 0 4 8 】

また本願の請求項 2 5 の発明は、請求項 2 4 記載の電子注入層が、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、有機ホウ素錯化合物のうち少なくとも 1 種からなる有機発光素子としたものである。

【 0 0 4 9 】

また本願の請求項 2 6 の発明は、請求項 2 5 記載の電子注入層が、4, 4, 8, 8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールからなる有機発光素子としたものである。

【 0 0 5 0 】

また本願の請求項 2 7 の発明は、請求項 1 ～ 2 6 記載の電荷輸送材が、ホール輸送材及び電子輸送材をそれぞれ少なくとも 1 種以上含む有機発光素子としたものである。

【 0 0 5 1 】

また本願の請求項 2 8 の発明は、請求項 2 7 記載のホール輸送材のイオン化ポテンシャルが、前記ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さい有機発光素子としたものである。

【 0 0 5 2 】

また本願の請求項 2 9 の発明は、請求項 2 7 ～ 2 8 記載のホール輸送材の含有率が、前記ポリマーに対して 1 0 ～ 1 2 0 重量%である有機発光素子としたもの

である。

【 0 0 5 3 】

また本願の請求項 3 0 の発明は、請求項 1 ～ 2 9 記載の発光層が、前記ポリマー膜あるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜への発光材あるいは電荷輸送材の浸透により形成される有機発光素子としたものである。

【 0 0 5 4 】

また本願の請求項 3 1 の発明は、請求項 3 0 記載の浸透が、発光材あるいは電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を前記ポリマー膜あるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜上に滴下することにより行われる有機発光素子としたものである。

【 0 0 5 5 】

また本願の請求項 3 2 の発明は、請求項 3 0 記載の浸透が、発光材あるいは電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液の蒸気処理により行われる有機発光素子としたものである。

【 0 0 5 6 】

また本願の請求項 3 3 の発明の有機発光素子の製造方法は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子の製造方法において、基板上に電極を形成する工程と、前記電極上にポリマー膜を形成する工程と、前記ポリマー膜内に発光材を浸透させる工程と、前記ポリマー膜上に電極を形成する工程を有する有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 5 7 】

また本願の請求項 3 4 の発明の有機発光素子の製造方法は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子の製造方法において、基板上に電極を形成する工程と、前記電極上に電荷輸送材を分散したポリマー膜を形成する工程と、前記ポリマー膜内に発光材を浸透させる工程と、前記ポリマー膜上に電極を形成する工程を有する有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 5 8 】

また本願の請求項 3 5 の発明の有機発光素子の製造方法は、陽電極及び陰電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機発光素子の製造方法において、基板上に電極を形成する工程と、前記電極上にポリマー膜を形成する工程と、前記ポリ

マー膜内に発光材及び電荷輸送材を浸透させる工程と、前記ポリマー膜上に電極を形成する工程を有する有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 5 9 】

また本願の請求項 3 6 の発明は、請求項 3 3 ～ 3 5 記載の有機発光素子の製造方法において、前記発光材あるいは前記電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を、前記ポリマー膜あるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜に滴下することにより、ポリマー内への浸透を行う有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 0 】

また本願の請求項 3 7 の発明は、請求項 3 6 記載の有機発光素子の製造方法において、前記発光材あるいは電荷輸送材の溶液を滴下した後、熱処理を行う工程を有する有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 1 】

また本願の請求項 3 8 の発明は、請求項 3 6 ～ 3 7 記載の滴下を、インクジェット法により行う有機発光素子の製造方法としたものである。

【 0 0 6 2 】

また本願の請求項 3 9 の発明は、請求項 3 3 ～ 3 5 記載の有機発光素子の製造方法において、前記発光材あるいは前記電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を用いた蒸気処理により、前記ポリマー内への浸透を行う有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 3 】

また本願の請求項 4 0 の発明は、請求項 3 9 記載の有機発光素子の製造方法において、前記蒸気処理を行った後、熱処理を行う工程を有する有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 4 】

また本願の請求項 4 1 の発明は、請求項 3 9 ～ 4 0 記載の有機発光素子の製造方法において、前記ポリマーあるいは電荷輸送材を分散したポリマー膜上に、所望のパターンを有するマスクを配置した後、前記蒸気処理を行う有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 5 】

また本願の請求項 4 2 の発明は、請求項 3 3 ～ 3 5 記載の有機発光素子の製造方法において、前記発光材あるいは前記電荷輸送材を溶媒に溶かした溶液を、前記ポリマーあるいは電荷輸送材を分散したポリマー上に印刷法で塗布することにより、ポリマー内への浸透を行う有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 6 】

また本願の請求項 4 3 の発明は、請求項 4 2 記載の有機発光素子の製造方法において、前記印刷を行った後、熱処理を行う工程を有する有機発光素子の製造方法である。

【 0 0 6 7 】

また本願の請求項 4 4 の発明は、請求項 3 3 ～ 4 3 記載の発光材あるいは電荷輸送材の溶媒として、前記ポリマーが可溶な液体を用いる有機発光素子の製造方法としたものである。

【 0 0 6 8 】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について説明する。図 1 は本発明に係る有機発光素子の 1 例を示す概念図及び断面図である。図 1 において、1 は基板、2 は陽電極、3 は発光層、4 は陰電極である。

【 0 0 6 9 】

基板 1 は、本発明の有機発光素子を挾持できるものであればよく、ガラスあるいはポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムなどの透明基板、またはシリコンなどの不透明基板を用いることができる。

【 0 0 7 0 】

陽電極 2、陰電極 4 のうち、少なくとも一方は透明あるいは半透明である必要があり、そのどちらか一方あるいは両方の電極を通して発光層からの発光を外部に取り出す。陽電極 2 としては通常、インジウムティンオキサイド (ITO)、酸化錫などの透明電極を用いることが多いが、Ni、Au、Pt、Pd などの金属電極を用いてもよい。ITO 膜はその透明性を向上させ、または抵抗率を低下させる目的で、スパッタ、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングなど

の成膜方法が採用されている。また、膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、有機発光素子では比較的駆動電流密度が高いため、シート抵抗値を小さくするため1000 Å以上の厚さで用いられることが多い。陰電極4としては、Al、Ag、Auなどの金属、MgAg合金、AlLi合金などの仕事関数の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属の合金、Li/Al、LiF/Alなどの仕事関数の低い金属と仕事関数の高い金属の積層電極などを用いることができる。これら陰電極の形成には蒸着法やスパッタ法が好ましい。なお、図1に示す有機発光素子は、単純マトリクスパネルを形成している。すなわち、陽電極2及び陰電極4は互いに直交したストライプ状の電極であり、選択された陽電極及び陰電極に順方向に電圧を印加することにより、両電極の交点の発光層が印加電圧に応じた輝度で発光する。また、図1では、下から基板／陽電極／発光層／陰電極の順の構成となっているが、必ずしもこの順に積層する必要はなく、下から基板／陰電極／発光層／陽電極の順としてもよい。また、図1において、基板1側の電極すなわち陽電極2のみが透明で、陰電極4が不透明な場合、発光を外部に取り出すためには基板1も透明基板である必要がある。

【0071】

発光層3は、ポリマー3A、発光材3B～3Dからなる。ポリマー3Aは、発光層3の面内方向において連続的に配置されており、発光材3B～3Dは、発光層3の面内方向において濃度に分布がある。すなわち図1の場合、ポリマー3A中において、各々のストライプ状の陽電極上にそれぞれ発光材（赤）3B、発光材（緑）3C、発光材（青）3Dが分散されている。

【0072】

図2は本発明に係る第2の有機発光素子の例を示す断面図である。図2において図1と異なる点は、発光層3中に発光材3B～3D以外に、電荷輸送材3Eが存在することである。ここで、ポリマー3Aと電荷輸送材3Eは発光層3の面内方向において連続的に配置されている。言い換えれば、電荷輸送材3Eはポリマー3A中に均一に分散されている。発光材3B～3Dについては、図1と同様、各々のストライプ状陽電極上にそれぞれ分散されている。

【0073】

図 3 は本発明に係る第 3 の有機発光素子の例を示す断面図である。図 3 において図 2 と異なる点は、電荷輸送材 3 E が発光層 3 の面内方向において連続的に配置されているのではなく、発光材 3 B ~ 3 D と同様に面内方向において濃度に分布を持つことである。すなわち、発光材 3 B ~ 3 D の濃度が大きい部分に電荷輸送材 3 E も高濃度で存在する。

【 0 0 7 4 】

上記図 1 ~ 図 3 において、ポリマー材料としては、電荷輸送性のポリマーが好ましく、中でもホール輸送性のポリマーが好ましい。ホール輸送性のポリマーは、そのキャリア移動度が $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のものが好ましく、特に、下記一般式 (化 1) で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾールが好ましい。ホール輸送性ポリマーを用いた場合、電荷輸送材としては、電子輸送材を用いることが好ましい。さらに、電子輸送材のキャリア移動度は、 $5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上のものが好ましい。特に、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、アルダジン誘導体、キノリノール錯体及びその誘導体が好ましい。また、電子輸送材の含有率は、前記ポリマーに対して 30 ~ 120 重量%であることが好ましい。すなわち、含有率が 30 重量%未満では電子輸送能が十分でなく、120 重量%より多ければポリマーへの分散性が悪くなる。発光材としては、ホール・電子再結合に応答して発光を示す蛍光物質あるいは燐光物質を用いればよく、特に強い蛍光あるいは燐光を示す物質としては、シアニン色素、メロシアニン色素、スチリル系色素、アントラセン誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、クマリン、DCM、ナイルレッドなどの色素及びレーザ色素を用いることができる。また、発光材としては、該発光材のイオン化ポテンシャルが前記ホール輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さく、かつ該発光材の電子親和力が前記電子輸送材の電子親和力よりも大きい物質が好ましい。

【 0 0 7 5 】

図 4 は、本発明に係る有機発光素子の別の例を示す断面図である。図 4 において、3 F は発光材及び電荷輸送材である。ここでは簡単のため図 1 ~ 3 とは異なり、1 種類の発光材のみについて示している。図 4 で発光材及び電荷輸送材 3 F

は、発光層 3 の膜厚方向において濃度に分布がある。すなわち、発光層内で、陰電極 4 に近い側（図中上側）では発光材及び電荷輸送材の濃度は濃く、陽電極 2 に近い側（図中下側）では濃度が薄い。また、好ましくは発光層の膜厚方向において、前記発光材及び電荷輸送材が存在しない領域を有するほうがよい。すなわち、図 4 において発光層 3 内で、陽電極 2 に近い側に、発光材及び電荷輸送材が存在せず、ポリマー 3 A のみが存在する領域があるほうが好ましい。なお、図 4 では発光材及び電荷輸送材が膜厚方向において濃度分布があるとしたが、発光層 3 内で、発光材のみが膜厚方向において濃度分布を示し、電荷輸送材は膜厚方向で均一に分布していてもよい。また、発光層 3 がポリマーと発光材のみから構成され（電荷輸送材は存在せず）、発光材の膜厚方向での濃度に分布を持つ有機発光素子としてもよい。

【0076】

本発明の有機発光素子の発光機構は、以下の通りである。すなわち、例えば図 4 の構成の有機発光素子において、陽電極 2 に正の、陰電極 4 に負の電圧を印加すると、陽電極 2 からホールが、陰電極 4 から電子が発光層 3 に注入される。そして、注入されたホールは陰電極 4 に、電子は陽電極 2 に向かって流れ出す。発光層中でホールと電子が再結合し、これに応答して発光層中の発光材から蛍光あるいは燐光が発せられる。ここで、発光の電流効率（注入された電流に対する発光の効率）を決定する主な因子として、以下の点が挙げられる。

【0077】

- (1) 注入電流に対するホールと電子の再結合効率
- (2) 再結合に伴う発光材の励起子生成効率
- (3) 発光材の励起子からの発光量子効率

上記のうち、(2) と (3) については、ほぼ発光材そのものの性質で決定されるものである。一方、(1) のホールと電子の再結合効率については、ホールと電子のバランスに最も影響を受ける。すなわち、ホールと電子のバランスが悪ければ、過剰なキャリアは電極から注入されても発光層中で再結合せずに反対側の電極まで到達してしまい、発光に寄与しない無駄な電流となる。そこで、発光層中での各キャリアの移動度を上げてやれば、ホールと電子のバランスよく流れ

、発光効率も向上する。具体的には、ホール移動度が $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上、電子の移動度が $5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。

【0078】

また、上記した発光機構から考えると、発光層内の膜厚方向においてホール輸送能の大きい領域と電子輸送能の大きい領域が存在する場合、具体的には発光層内の陽電極側がホール輸送能が大きく、陰電極側が電子輸送能が大きい場合、それぞれ陽電極と陰電極から注入されたホールと電子は上記両領域の界面付近で局所的に再結合する。従って図4に示すように発光材及び電荷輸送材が膜厚方向で濃度分布を持つことにより、好ましくは発光層の膜厚方向において前記発光材及び電荷輸送材が存在しない領域を有することにより、発光層内でキャリア輸送能の異なる領域が形成されるため、上記(1)の再結合効率がさらに増大し、発光効率も向上する。

【0079】

図5～図7は、本発明に係る有機発光素子の別の例を示す断面図である。図5～図7において、5はホール注入層、6は電子注入層、3Gは発光材、3Hはホール輸送材、3Iは電子輸送材である。ホール注入層5は、陽電極2から発光層3へのホール注入を補助する目的で挿入される。ホール注入層5としては、そのイオン化ポテンシャル($I_p(h)$)と、前記ポリマーのイオン化ポテンシャル($I_p(p)$)及び前記陽電極のイオン化ポテンシャルあるいは仕事関数($I_p(a)$)との関係が、 $I_p(a) < I_p(h) < I_p(p)$ となる材料を用いることが好ましい。特に、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、アモルファスカーボンのうち、少なくとも1種からなることが好ましい。電子注入層6は、陰電極4から発光層3への電子注入を補助する目的で挿入される。電子注入層6としては、その電子親和力あるいは仕事関数が、前記陰電極の仕事関数よりも小さい材料を用いることが望ましい。特に、ジリチウムフタロシアニン、ジソディウムフタロシアニン、有機ホウ素錯化合物のうち少なくとも1種からなることが好ましい。ホール輸送材3Hは、ホール注入層と同様に陽電極2から発光層3へのホール注入を補助する目的で導入される。ただしホール注入層5とは異なり、陽電極2と発光層3の間に層として挿入されるのではなく、発光層中に直接分散される。ホール輸送材3Hとして

は、そのイオン化ポテンシャルが、前記ポリマーのイオン化ポテンシャルよりも小さい材料を用いることが好ましい。また、ホール輸送材の含有率は、前記ポリマーに対して10～120重量%であることが好ましい。すなわち、10重量%未満では十分なホール注入ができず、120重量%より多ければポリマーへの分散性が悪くなる。

【0080】

前記ホール注入層5、電子注入層6、ホール輸送材3Hの導入による効果を、図を用いて説明する。図8～図11は、本発明に係る有機発光素子のエネルギーダイアグラムである。図8は陽電極／発光層（ホール輸送性ポリマー＋電子輸送材＋発光材）／陰電極の構成の有機発光素子、図9は陽電極／ホール注入層／発光層（ホール輸送性ポリマー＋電子輸送材＋発光材）／陰電極の構成の有機発光素子のエネルギーダイアグラム及びその動作機構を表す。前述した通り、有機発光素子に電圧を印加した場合、陽電極からホールが、陰電極から電子が発光層に注入される。さらに詳しくは、図8に示すように、両キャリアは注入障壁のより小さい物質、すなわちホールは発光層中のホール輸送性ポリマーに、電子は発光層中の電子輸送材に注入される。ここで、両キャリア（ホール及び電子）の注入障壁が小さいほど注入は容易に起こり、駆動電圧は低下する。従って電流効率が同じでも、駆動電圧の低減により、発光の電力効率（投入電力に対する発光の効率）を向上させることができる。そこで、例えばイオン化ポテンシャルが陽電極とホール輸送性ポリマーの間にあるようなホール注入層を挿入した場合、図9に示すようにホール注入障壁は緩和され、駆動電圧も低減できる。さらに、図8に示すようにホール注入障壁が電子注入障壁に比べて大きい場合、ホール注入障壁を小さくすることにより、ホール注入量と電子注入量のバランスがよくなるため、前述したような効果で電流効率の向上も期待できる。また、図10は陽電極／発光層（ホール輸送性ポリマー＋電子輸送材＋発光材）／電子注入層／陰電極の構成の有機発光素子のエネルギーダイアグラムである。ホール注入障壁と同様に、電子注入障壁についても、陰電極に比べて小さい電子親和力をもつ電子注入層を挿入することにより、図10に示すように障壁を小さくすることができ、駆動電圧の低減及び発光効率を向上できる。一方、図11は陽電極／発光層（ホール

輸送性ポリマー＋ホール輸送材＋電子輸送材＋発光材）／陰電極の構成の有機発光素子のエネルギーダイアグラムである。この場合、ホール輸送材のイオン化ポテンシャルがホール輸送性ポリマーよりも小さいため、図に示すようにホールは陽電極から直接発光層中のホール輸送材に注入され、ホール輸送性ポリマーに注入された場合に比べて注入障壁は小さくなる。従って、ホール注入層を挿入した場合と同様に、駆動電圧を低減できると同時に電流効率の向上も期待できる。

【0081】

もちろん、上記構成の組み合わせ、すなわちホール注入層及び電子注入層の両方を挿入、あるいは発光層をホール輸送性ポリマー＋ホール輸送材＋電子輸送材＋発光材として、さらに電子注入層を挿入する、あるいは発光層の膜厚方向において発光材、各電荷輸送材の濃度が分布を持つ等の構成としてもよい。

【0082】

次に、本発明に係る有機発光素子の製造方法を図を用いて説明する。図12は本発明に係る有機発光素子の製造方法の1例を示す図である。まず、基板1上にスパッタ、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティングなどの成膜法により、ITO等からなる陽電極2を形成する(a)。次に、前記陽電極1を所望のパターン（ここではストライプ状）にパターニングする(b)。例えばITO電極の場合、フォトリソストを用いて通常のフォトリソグラフィによりパターニングした後、ヨウ化水素酸等でエッチングを行う。この上に、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール等からなるポリマー3Aを成膜する(c)。成膜は、蒸着法、スパッタ法、塗布法など、いずれの方法を用いてもよいが、主に塗布法により行う。すなわち、ポリ-N-ビニルカルバゾールをトルエンあるいはクロロホルム等の溶媒に溶かした溶液を用いてスピンコート法等により、基板1上に塗布する。ポリマー3Aの膜厚は特に制限しないが、好ましくは約500～3000Å程度がよい。ポリマー3Aを成膜した後、所望の位置に所望の発光色を持つ発光材を浸透させる。具体的には、RGBフルカラーパネルを作製する場合、図12(d)に示すように、まず赤色の発光材を溶媒に溶かした溶液をインクヘッド7を用いてインクジェット法により吐出し、ITOからなるストライプ状陽電極2のうち、赤色用の電極（2本おき）上に滴下し、浸透させる。次に、同様に緑色の発

光材の溶液をインクヘッド 7 を用いて緑色用のストライプ状陽電極上に吐出する (e)。最後に青色の発光材の溶液を同様に青色用の陽電極上に吐出する (f)。なお、赤、緑、青の発光材の滴下順に特に制約はなく、どの順番に滴下してもよい。また、発光材を滴下した後、熱処理を行うことが好ましい。すなわち、熱処理することにより、発光材 3 B ~ 3 D の、ポリマー 3 への浸透が促進できる。さらに、ポリマー 3 A への浸透を促進するため、発光材を溶かす溶媒として、ポリマー 3 A が可溶性液体を用いることが好ましい。次に、ストライプ状陽電極 2 と直交するように、ストライプ状の陰電極 4 を形成する。成膜は、所望のパターンを形成した蒸着マスクを用いて、蒸着法あるいはスパッタ法等により行う。なお、上記実施例ではポリマーに発光材を浸透させるとしたが、ポリマーに発光材及び電荷輸送材を浸透させてもよい。また、電荷輸送材を分散したポリマーに発光材を浸透させてもよい。

【 0 0 8 3 】

図 1 3 は、本発明に係る有機発光素子の製造方法の別の例を示す図である。図 1 3 (c) までは、図 1 2 の場合と同様の工程で陽電極 2 が形成された基板 1 上にポリマー 3 A を形成する。次に、発光材 3 B ~ 3 D をポリマー 3 A に以下の方法で浸透させる。まず、ITO からなるストライプ状陽電極 2 のうち、赤色用の電極上のみ開口部を設けたマスクを基板上に設置した後、赤色発光材を溶媒に溶かした溶液を用いて図 1 3 (d) に示すように蒸気処理を行う。こうして、所望の位置に赤色発光材を浸透させる。続いて、同様の方法で図 1 3 (e)、(f) に示すように緑色発光材、青色発光材を浸透させる。なお、赤、緑、青の発光材の蒸気処理の順に特に制約はなく、どの順番に行ってもよい。また、発光材の蒸気処理後、熱処理を行うことが好ましい。すなわち、熱処理により、発光材 3 B ~ 3 D の、ポリマー 3 A への浸透が促進できる。さらに、ポリマー 3 A への浸透を促進するため、発光材を溶かす溶媒として、ポリマー 3 A が可溶性液体を用いることが好ましい。最後に、図 1 2 の場合と同様に、ストライプ状陽電極 2 と直交するように、ストライプ状の陰電極 4 を形成する。なお、上記実施例ではポリマーに発光材を浸透させるとしたが、ポリマーに発光材及び電荷輸送材を浸透させてもよい。また、電荷輸送材を分散したポリマーに発光材を浸透させてもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明に係る有機発光素子の製造方法の別の例は、印刷法により、発光材をポリマー中に浸透させる方法である。すなわち、図 1 3 (d) ~ (f) で、発光材 3 B ~ 3 D を蒸気処理によりポリマー 3 A に浸透させるのに代えて、発光材の溶液をオフセット印刷あるいはスクリーン印刷法を用いてポリマー 3 A 上に塗布し、浸透させるものである。この場合も、前記実施例と同様、発光材の印刷後に熱処理を行うことが好ましい。さらに、発光材を溶かす溶媒として、ポリマー 3 A が可溶性液体を用いることが好ましい。また、ポリマーに発光材を浸透させる代わりに、ポリマーに発光材及び電荷輸送材を浸透させてもよく、電荷輸送材を分散したポリマーに発光材を浸透させてもよい。

【 0 0 8 5 】

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【 0 0 8 6 】

(実施例 1)

図 1 2 の工程に従い、有機発光素子を下記の通り作製した。基板 1 として、厚さ 0. 7 mm のガラス基板を用い、この上に陽電極 2 として、ITO をスパッタ法により成膜した。ITO の膜厚は約 1 0 0 0 Å、シート抵抗は約 1 5 Ω / □ とし、フォトリソグラフィにより、幅 3 0 0 μ m のストライプ状にパターニングした。この基板を洗浄、酸素プラズマ処理した後、ポリマー 3 A としてポリ-N-ビニルカルバゾール (P V K) (分子量約 2 8 0 0 0) を成膜した。P V K はホール輸送性ポリマーであり、そのキャリア移動度は約 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ である。成膜は、P V K 3 0 0 m g をトルエン 3 0 m l に溶かした溶液を用いて、スピコート法により行った。スピコートは、スピナーを用いて密閉した状態で 5 0 0 r p m ・ 1 0 秒、1 0 0 0 r p m ・ 3 0 秒の条件で行い、その後、ホットプレートを用いて 1 1 0 ° C で 1 分間熱処理を行った。P V K の膜厚は約 1 0 0 0 Å であった。次に、市販のインクジェットプリンターを用いて、発光材を所望の I T O 電極上の位置に滴下し、発光層を形成した。発光材は、赤色用 (3 B) としてナイルレッドを、緑色用 (3 C) としてクマリン 6 を、青色用 (3 D

）としてクマリン47を用いた。各発光材は、それぞれ1mgをクロロホルム10mlに溶かした溶液を用いて、インクヘッド7から吐出した。各発光材を滴下した際、その都度ホットプレートを用いて110℃で1分間熱処理を行った。最後に、陰電極4としてLi/Al積層電極を真空蒸着法により成膜した。成膜は、真空度約 5×10^{-6} Torr下で行い、まずLiを約 0.5 \AA/s のレートで10Å蒸着した後、Alを約 30 \AA/s で1500Å蒸着した。陰電極の形状は、蒸着マスクにより、陽電極2と直交するストライプ状とし、幅は300μmとした。

【0087】

各材料のエネルギーレベルについては、ITOのイオン化ポテンシャルが4.9eV、PVKのイオン化ポテンシャルが5.6eV、電子親和力が2.0eV、ナイルレッドのイオン化ポテンシャルが5.3eV、電子親和力が3.5eV、クマリン6のイオン化ポテンシャルが5.4eV、電子親和力が2.9eV、クマリン47のイオン化ポテンシャルが5.4eV、電子親和力が2.5eVである。Liの仕事関数が2.9eV、Alの仕事関数が4.3eVである。

【0088】

また、発光層3中の発光材の濃度分布を調べるため、クマリン6を滴下した部分の膜厚方向の元素分析を行ったところ、クマリン6にのみ含有されるイオウの量が陰電極側から陽電極側に行くにしたがって少なく、さらに陽電極付近にはクマリン6は存在しないことが分かった。

【0089】

こうして作製した有機発光素子において、選択されたストライプ状の陽電極及び陰電極間に順方向に10V程度の電圧を印加すると、両電極に挟まれた部分（画素）が、それぞれ発光材に対応した色（ナイルレッド：赤、クマリン6：緑、クマリン47：青）で明るく発光した。すなわち、所望の位置（画素）を所望の色で発光させることが可能な単純マトリクスディスプレイが作製できた。

【0090】

また、各発光色の電流効率（cd/A）、輝度100cd/m²時の駆動電圧、及び輝度100cd/m²時の電力効率（lm/W）を（表1）に示す。

【0091】

【表1】

	電流効率 (cd/A)			駆動電圧 (100cd/m ² 時)(V)			電力効率 (100cd/m ² 時)(lm/W)		
	赤	緑	青	赤	緑	青	赤	緑	青
実施例1	1.5	3.0	1.7	12.0	11.0	12.0	0.4	0.9	0.4
実施例2	3.0	6.0	3.4	10.4	9.0	10.0	0.9	2.1	1.1
実施例3	3.3	7.2	4.0	9.2	8.0	9.0	1.1	2.8	1.4
実施例4	1.8	4.1	2.0	10.5	9.2	10.3	0.5	1.4	0.6
実施例5	1.9	4.2	2.0	10.5	9.0	10.0	0.6	1.5	0.6
実施例6	1.9	4.2	2.1	10.4	9.0	10.1	0.6	1.5	0.7
実施例7	1.8	4.1	2.0	10.5	9.0	10.0	0.5	1.4	0.6
実施例8	1.7	4.0	2.1	10.2	8.8	9.9	0.5	1.4	0.7
実施例9	1.8	4.5	2.2	10.3	8.9	9.9	0.5	1.6	0.7
実施例10	3.5	7.1	3.8	9.0	7.6	8.7	1.2	2.9	1.4
実施例11	1.6	3.2	1.5	12.0	11.0	12.1	0.4	0.9	0.4
実施例12	3.0	6.1	3.2	10.4	9.0	10.1	0.9	2.1	1.0
実施例13	3.4	7.0	4.0	9.2	8.0	9.1	1.2	2.7	1.4
実施例14	1.5	3.1	1.6	10.5	9.2	10.2	0.4	1.1	0.5
実施例15	3.0	6.1	3.0	10.5	9.0	10.0	0.9	2.1	0.9
実施例16	3.5	7.2	3.9	10.4	9.0	10.1	1.1	2.5	1.2

【0092】

(実施例2)

実施例1において、ポリマー3AとしてPVKを成膜する代わりに、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tertブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)を分散したPVKを成膜した。PBDは電子輸送材であり、そのキャリア移動度は約 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ である。また、イオン化ポテンシャルは6.1 eV、電子親和力は2.4 eVである。成膜は、PVK 300 mg 及びPBD 180 mg をトルエンとクロロホルム1:1の混合溶媒30 ml に溶かした溶液を用いて、実施例1と同じ条件でスピンコート法により行った。

【0093】

この素子の特性を(表1)に示す。

【 0 0 9 4 】

(実施例 3)

実施例 1 において、発光材を滴下する代わりに各発光材と P B D の混合溶液を滴下した。すなわち、1 m g のナイルレッド + P B D 1 0 0 m g、1 m g のクマリン 6 + P B D 1 0 0 m g、1 m g のクマリン 4 7 + P B D 1 0 0 m g をそれぞれトルエンとクロロホルム 1 : 1 の混合溶媒 3 0 m l に溶かした溶液をインクジェット法により、P V K 上に滴下した。

【 0 0 9 5 】

この素子の特性を (表 1) に示す。

【 0 0 9 6 】

(実施例 4)

実施例 1 において、陽電極と発光層の間にホール注入層を挿入した。すなわち、図 5 に示す素子構成とした。ホール注入層としては、市販のポリチオフェン誘導体を用いて、P V K を成膜する前にスピンコート法により形成し、膜厚は 1 5 0 Å とした。ここで使用したポリチオフェン誘導体のイオン化ポテンシャルは、5 . 3 e V である。

【 0 0 9 7 】

この素子の特性を (表 1) に示す。

【 0 0 9 8 】

(実施例 5)

実施例 4 のホール注入層として、ポリチオフェン誘導体の代わりに前記ポリチオフェン誘導体と同等のイオン化ポテンシャルを示す市販のポリアニリン誘導体を用いた。ポリアニリン誘導体の成膜は実施例 2 と同様に行い、膜厚は 1 5 0 Å とした。

【 0 0 9 9 】

この素子の特性を (表 1) に示す。

【 0 1 0 0 】

(実施例 6)

実施例 4 のホール注入層として、ポリチオフェン誘導体の代わりにアモルファ

スカーボンをを用いた。アモルファスカーボンは、スパッタ法により形成し、膜厚は100 Åとした。アモルファスカーボンのイオン化ポテンシャルは、5.2 eVである。

【0101】

この素子の特性を（表1）に示す。

【0102】

（実施例7）

実施例1において、発光層と陰電極の間に電子注入層を挿入した。すなわち、図6に示す素子構成とした。電子注入層としては、ジリチウムフタロシアニンを用い、PVK上に各発光材を滴下した後、真空蒸着法により成膜した。さらに続けて陰電極としてAlを成膜した。電子注入層及び陰電極の形成は、ジリチウムフタロシアニンを約0.3 Å/secのレートで10 Å成膜した後、Alを約30 Å/secで1500 Å成膜した。ジリチウムフタロシアニンの電子親和力は3.0 eVである。

【0103】

この素子の特性を（表1）に示す。

【0104】

（実施例8）

実施例7の電子注入層として、ジリチウムフタロシアニンの代わりにこれと同等の電子親和力を示すジソディウムフタロシアニンを用いた。ジソディウムフタロシアニンの成膜は実施例7と同様に行い、膜厚は10 Åとした。

【0105】

この素子の特性を（表1）に示す。

【0106】

（実施例9）

実施例7の電子注入層として、ジリチウムフタロシアニンの代わりに4, 4, 8, 8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールを用いた。4, 4, 8, 8-テトラキス（1H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールの成膜は実施例7と同様に行い、膜厚は10 Åとした。4, 4, 8, 8-テトラキス（

1 H-ピラゾール-1-イル) ピラザボールの電子親和力は 2.3 eV である。

【0107】

この素子の特性を(表1)に示す。

【0108】

(実施例10)

実施例3において、ポリマー3AとしてPVKを成膜する代わりにホール輸送材としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を分散したPVKを成膜した。すなわち、図7に示す素子を作製した。TPDのイオン化ポテンシャルは5.4 eVである。成膜は、PVK 300 mg 及びPBD 180 mg をトルエンとクロロホルム1:1の混合溶媒30 ml に溶かした溶液を用いて、実施例1と同じ条件でスピンコート法により行った。成膜後は、実施例3と同様に各発光材とPBDの混合溶液を滴下した。

【0109】

この素子の特性を(表1)に示す。

【0110】

(実施例11)

図13の工程に従い、有機発光素子を作製した。図13(c)までの工程を実施例1と同様に行った後、各発光材を蒸気処理によりポリマー3Aに浸透させ、発光層を形成した。発光材は、実施例1と同様、ナイルレッド、クマリン6、クマリン47を用いた。蒸気処理は以下の通り行った。すなわち、まず、ITOからなるストライプ状陽電極2のうち、赤色用の電極上のみ開口部を設けたマスクを基板上に設置した後、10 mg のナイルレッドをトルエン10 ml に溶かした溶液を加熱して発生する蒸気にさらした。さらに、ホットプレートにより、110℃で1分間熱処理を行った。こうして、所望の位置にナイルレッドを浸透させた。続いて、緑色用の電極上に開口部が来るようにマスクを移動し、10 mg のクマリン6をトルエン10 ml に溶かした溶液を加熱して発生する蒸気にさらし、110℃・1分間熱処理した。続いて同様にマスクを移動した後、10 mg のクマリン47をトルエン10 ml に溶かした溶液を用いて蒸気処理し、110℃

・ 1 分間熱処理した。最後に、陰電極 4 として Li / Al 積層電極を実施例 1 と同様に真空蒸着法により成膜した。

【0111】

この素子の特性を（表 1）に示す。

【0112】

（実施例 12）

実施例 11 において、ポリマー 3A として PVK を成膜する代わりに、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tertブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（PBD）を分散した PVK を成膜した。成膜は、PVK 300mg 及び PBD 180mg をトルエンとクロロホルム 1：1 の混合溶媒 30ml に溶かした溶液を用いて、実施例 1 と同じ条件でスピンコート法により行った。

【0113】

この素子の特性を（表 1）に示す。

【0114】

（実施例 13）

実施例 11 において、発光材の蒸気処理を行う代わりに各発光材と PBD の混合溶液を用いて蒸気処理を行った。すなわち、1mg のナイルレッド + PBD 100mg、1mg のクマリン 6 + PBD 100mg、1mg のクマリン 47 + PBD 100mg をそれぞれトルエンとクロロホルム 1：1 の混合溶媒 30ml に溶かした溶液を用いて、PVK 上に蒸気処理を行った。

【0115】

この素子の特性を（表 1）に示す。

【0116】

（実施例 14）

実施例 1 において、発光材を滴下する代わりに印刷法により発光材を浸透させた。実施例 1 と同様の工程で基板上に PVK を成膜した後、ナイルレッド 1mg をトルエン 10ml に溶かした溶液を用いて、所望の ITO 電極上にスクリーン印刷法により塗布し、ホットプレートにより 10℃ で 1 分間熱処理した。同様にクマリン 6、クマリン 47 それぞれ 1mg をトルエン 10ml

1に溶かした溶液を用いて、所望のITO電極上にスクリーン印刷法により塗布し、ホットプレートにより110℃で1分間熱処理した。最後に、陰電極4としてLi/Al積層電極を実施例1と同様に真空蒸着法により成膜した。

【0117】

この素子の特性を(表1)に示す。

【0118】

(実施例15)

実施例14において、ポリマー3AとしてPVKを成膜する代わりに、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tertブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)を分散したPVKを成膜した。成膜は、PVK300mg及びPBD180mgをトルエンとクロロホルム1:1の混合溶媒30mlに溶かした溶液を用いて、実施例1と同じ条件でスピンコート法により行った。

【0119】

この素子の特性を(表1)に示す。

【0120】

(実施例16)

実施例14において、発光材のスクリーン印刷を行う代わりに各発光材とPBDの混合溶液を用いてスクリーン印刷を行った。すなわち、1mgのナイルレッド+PBD100mg、1mgのクマリン6+PBD100mg、1mgのクマリン47+PBD100mgをそれぞれトルエンとクロロホルム1:1の混合溶媒30mlに溶かした溶液を、PVK上にスクリーン印刷法により塗布した。

【0121】

この素子の特性を(表1)に示す。

【0122】

なお、本実施例では単純マトリクス方式の有機発光素子の例を示したが、例えば薄膜トランジスタ上に上記構成の発光素子を形成し、アクティブマトリクス方式のディスプレイパネルとしてもよい。

【0123】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る有機発光素子及びその製造方法によれば、ポリマーあるいは電荷輸送材を分散したポリマーに発光材あるいは発光材及び電荷輸送材を浸透させることにより、ポリマー分散型の有機発光素子においても、高い発光効率を実現すると同時に容易にパターニングができる有機発光素子及びその製造法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施例を示す有機発光素子を示す図

【図 2】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の断面図

【図 3】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の断面図

【図 4】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の断面図

【図 5】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の断面図

【図 6】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の断面図

【図 7】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の断面図

【図 8】

本発明の一実施例を示す有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

【図 9】

本発明の一実施例を示す有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

【図 1 0】

本発明の一実施例を示す有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

【図 1 1】

本発明の一実施例を示す有機発光素子のエネルギーダイアグラムを示す図

【図 1 2】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の製造方法の工程を示す断面図

【図 1 3】

本発明の一実施例を示す有機発光素子の製造方法の工程を示す断面図

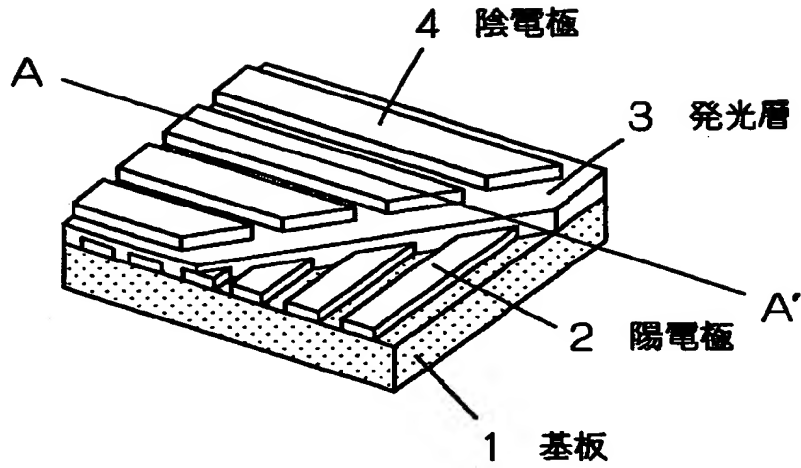
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽電極
- 3 発光層
 - 3 A ポリマー
 - 3 B 発光材（赤）
 - 3 C 発光材（緑）
 - 3 D 発光材（青）
 - 3 E 電荷輸送材
 - 3 F 発光材及び電荷輸送材
 - 3 G 発光材
 - 3 H ホール輸送材
 - 3 I 電子輸送材
- 4 陰電極
- 5 ホール注入層
- 6 電子注入層
- 7 インクヘッド
- 8 マスク

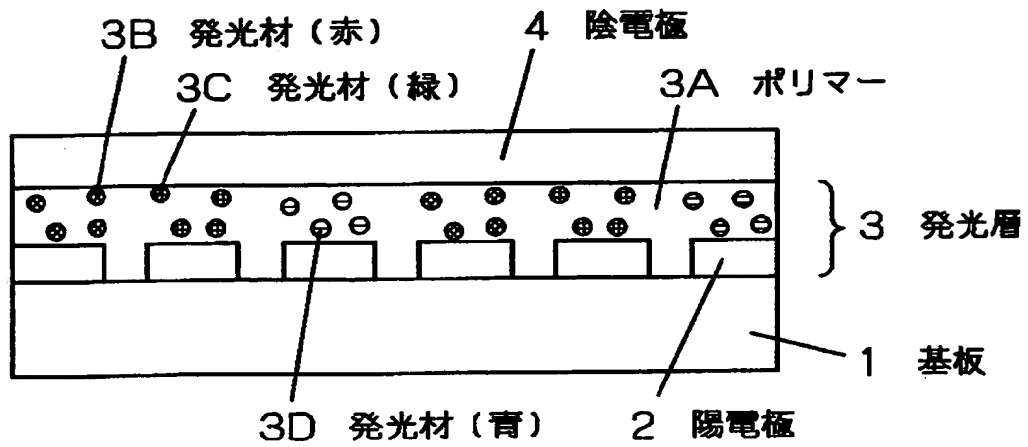
【書類名】 図面

【図 1】

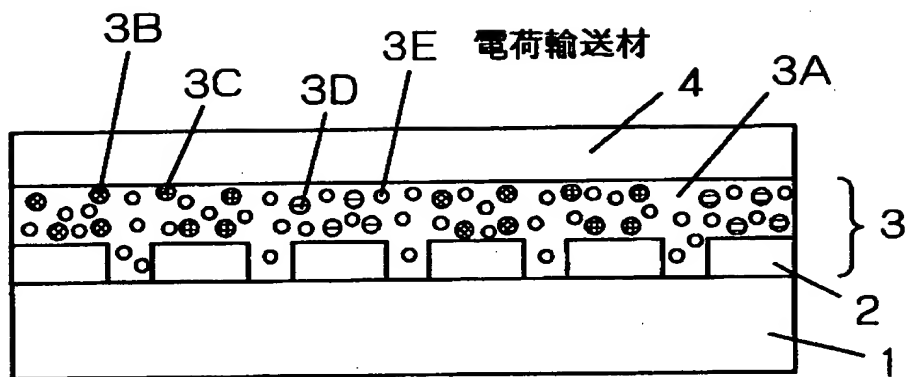
(a)



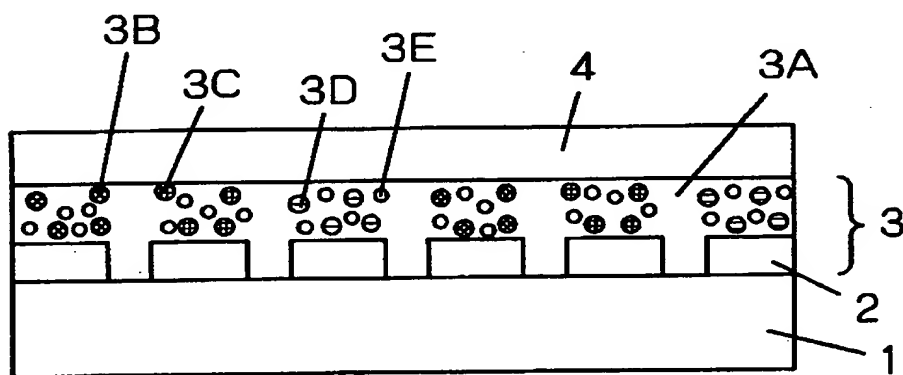
(b) A-A' 断面



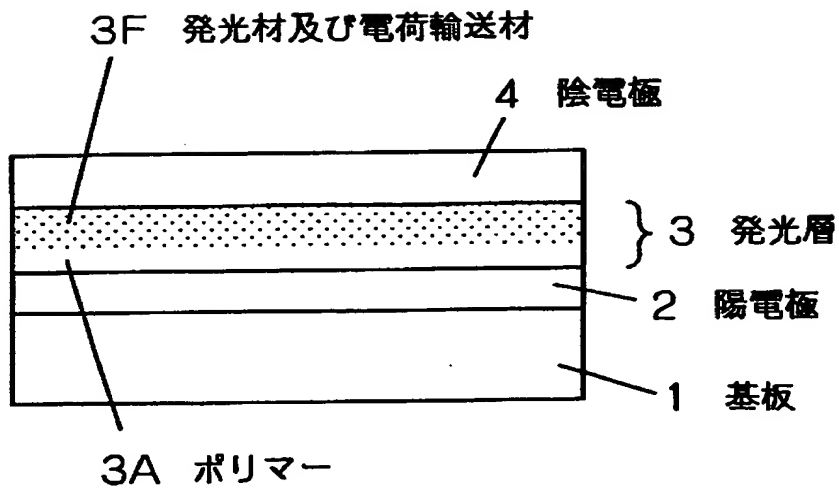
【図2】



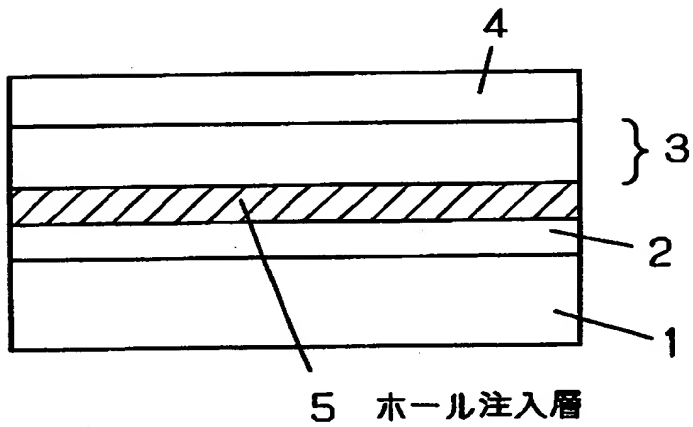
【図3】



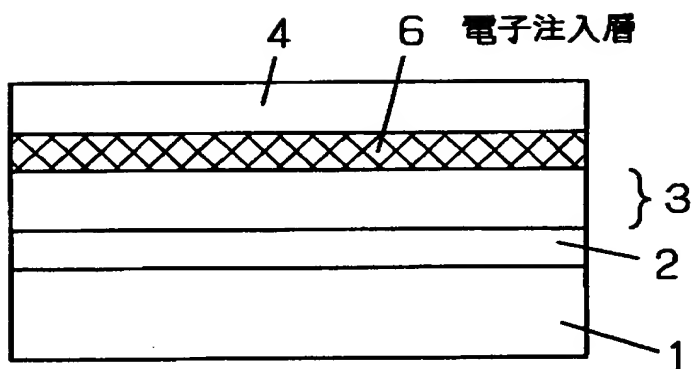
【図 4】



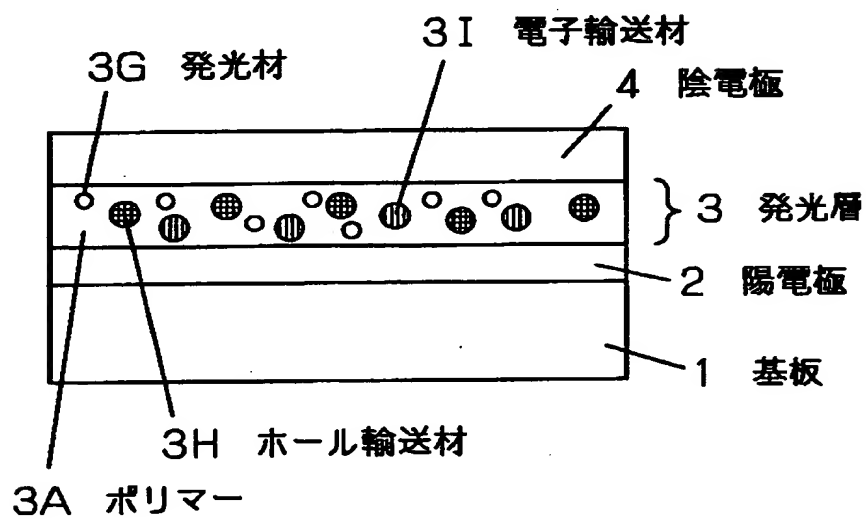
【図 5】



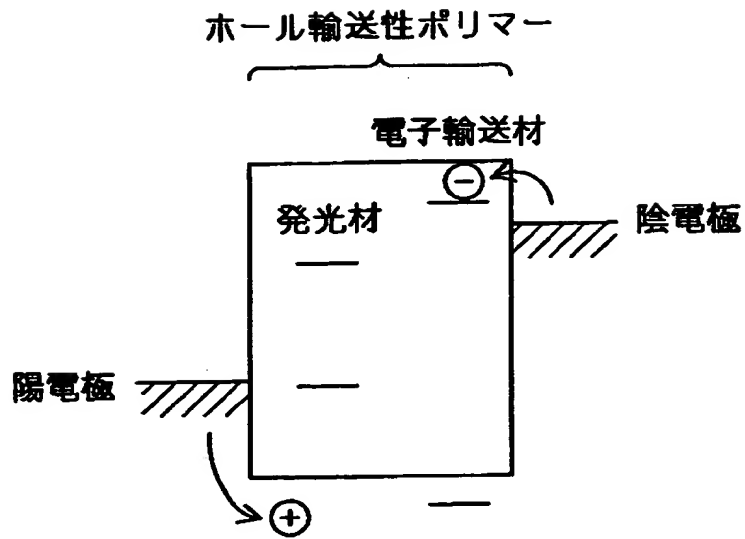
【図6】



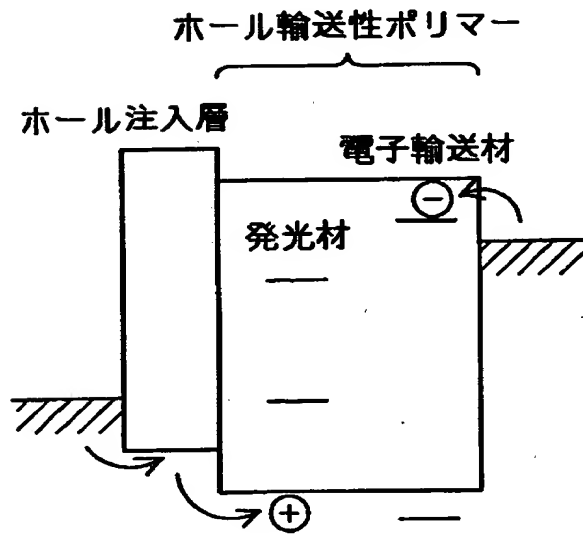
【図7】



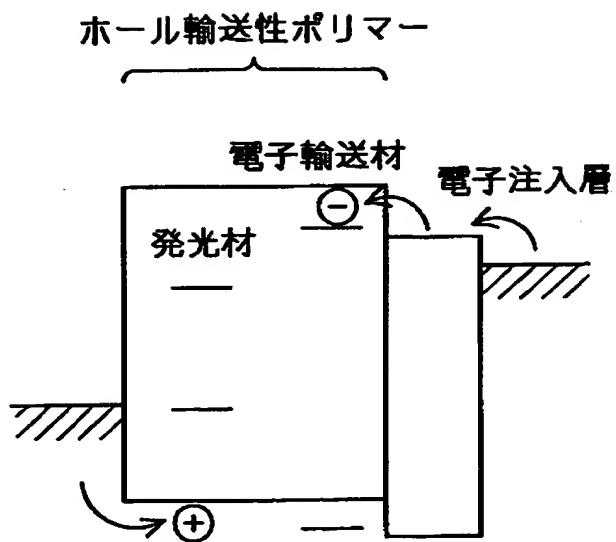
【図 8】



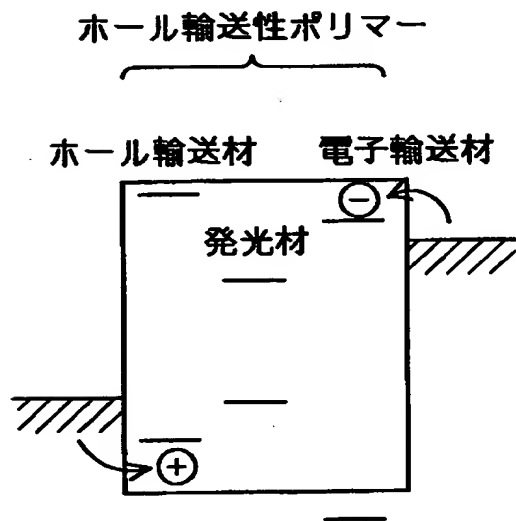
【図 9】



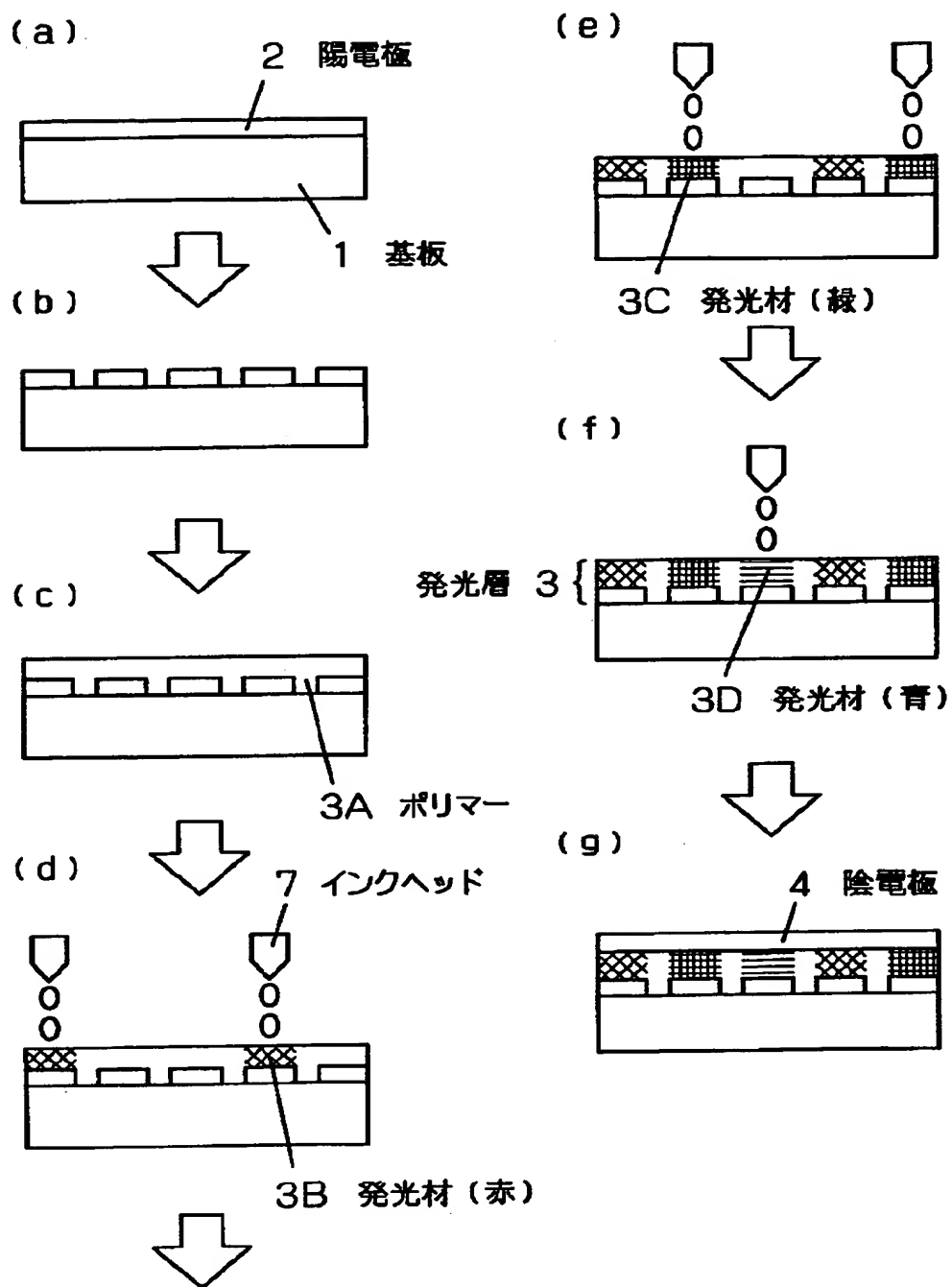
【図 1 0】



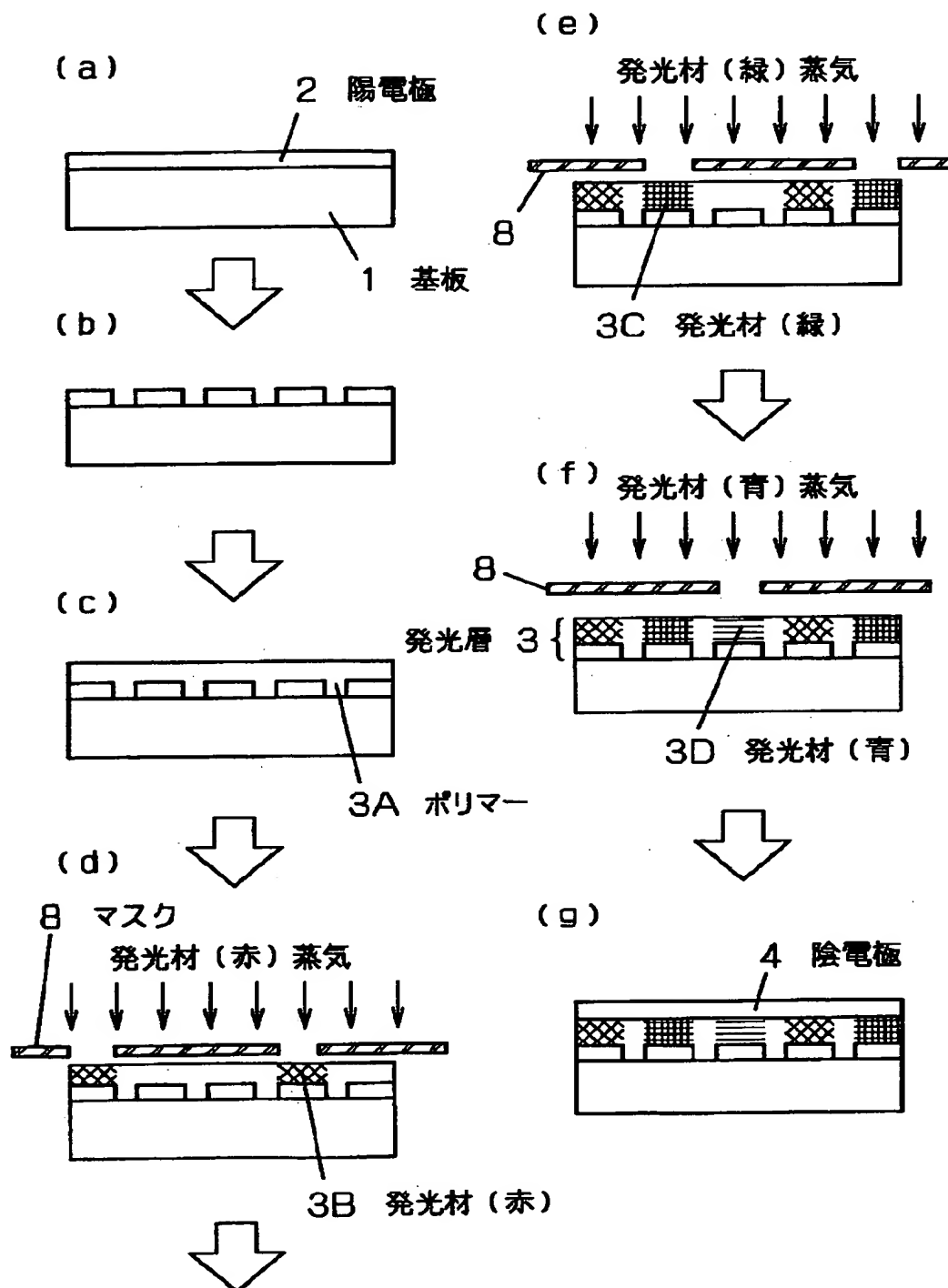
【図 1 1】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリマー分散型の有機発光素子においても、高い発光効率を実現すると同時に容易にパターンニングができる有機発光素子及びその製造法を提供する。

【解決手段】 ポリマーあるいは電荷輸送材を分散したポリマーに発光材あるいは発光材及び電荷輸送材を浸透させる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

- | | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| 氏 名 | 松下電器産業株式会社 |